

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭55-106271

⑫ Int. Cl.* C 09 D 5/10 1/02 5/02	識別記号 7167-4 J 7016-4 J 7167-4 J	庁内整理番号 7167-4 J 7016-4 J 7167-4 J	⑬ 公開 昭和55年(1980) 8月14日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	--	--	--

(全 8 頁)

④ 水系無機質ジンクリツチプライマー

⑤ 特願 昭64-13330
 ⑥ 出願 昭54(1979) 2月9日
 ⑦ 発明者 佐野俊一
 宝塚市小林4丁目3番55号402
 ⑧ 発明者 土井浩
 宝塚市逆瀬台1丁目10番1号40
 6
 ⑨ 発明者 尾川宣之

横浜市瀬谷区宮沢町1058

⑩ 発明者 浜田外次郎
 横浜市旭区鶴ヶ峯本町981
 ⑪ 出願人 日本油脂株式会社
 東京都千代田区有楽町1丁目10
 番1号
 ⑫ 出願人 日本鋼管株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1
 番2号

明細書

1. 発明の名称

水系無機質ジンクリツチプライマー

2. 特許請求の範囲

一般式 $M_xO_{n+m}SiO_2 \cdot nH_2O$

ただし、Mは元素周期表ⅠA族に属する
 アルカリ金属、mは正数、nは0または正数
 を示す。

で示されるアルカリ硅酸塩の水溶液と合成樹脂エマルションとを、固形分比1:0.01~4.0の割合で配合した顔色剤に亞鉛末を配合して成る水系無機質ジンクリツチプライマー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式 $M_xO_{n+m}SiO_2 \cdot nH_2O$ で示されるアルカリ硅酸塩の水溶液と合成樹脂エマルションより成る顔色剤に、亞鉛末を添加した防水性、耐候性、耐熱性に優れた水系無機質ジンクリツチプライマーに関するものである。

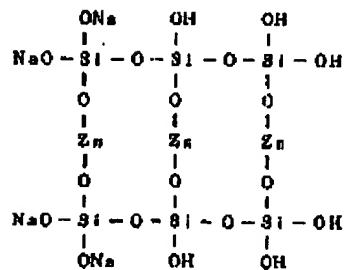
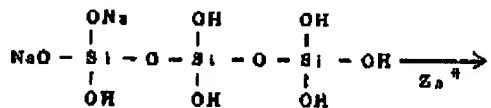
アルカリ硅酸塩を顔色剤とする無機質ジンクリ

チプライマーは防水性の優れたプライマーとして、船舶や海上構造物およびタンク、プラント、パイプラインなどの陸上構造物に広く使用されている。しかし、ショットプライマー(一次防錆剤)として用いた場合、耐候性、耐熱性、耐熱性は良好であるが、

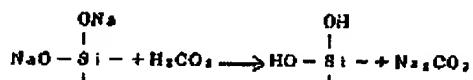
- (1) 付着性が悪いため、被塗面を完全に被覆しておく必要がある。
- (2) 亜鉛末含量が多いため作業性が悪く、ライン塗装に不適である。
- (3) 被塗の可溶性が乏しい。
- (4) 着り重ねの場合、上塗剤との遮蔽性がある。
- (5) 塗膜、被塗物の熟加工時に有害な亜鉛ヒュームの発生が多い。

等の欠点があるため、あまり使用されなかつた。しかしながら低成長経済が足並みを整えた現在、これが対応として進められている合理化、省力化の一環として、塗装の自動化、組立加工後のさび落し(二次さび落し)の面倒を避けるについては、この無機質ジンクリツチプライマーの持つ防水性、

は、ナトリウムシリケートでは以下の如くとなり。



容器中の N_2 は空気中の炭酸ガスおよび水分により次のように反応して白色生成物を形成し陸生される。



また過剰の亜鉛も空気中の炭酸ガスおよび水分と次のように反応して不溶性の炭酸亜鉛を形成する。

- 3 -

- 4 -



このように形成された歯膜は、完全無機質バインダーであるため、表面強度が大きく、「ぬれ」が十分に行われないため、鋼材の防錆、脱脂等の表面処理が十分に行われない場合、付着性が著しく低下する傾向がある。また上塗塗料との塗り重ね性においても、例えば油性塗料では、塗料中に含有する脂肪酸による亜鉛石鹼の生成によって付着障害を生じ易く、また塩化ゴム系塗料では被塗部にフクレを発生するなど、各種の本質的欠陥があるため汎用ショットプライマーとして使用することはできなかつた。

本発明者等は、バインダーに有機質的性質を付与することによりその改良を計る目的で、アルカリ硅酸塩水溶液にアクリルエマルションの如き合成樹脂エマルションを加えたものを風乾剤としてジンクリツチプライマーを試作したところ、上塗塗料との塗り重ね性が、バインダー中のアクリル樹脂が部分溶解または再溶解することにより著しく改良される外、更に粘弹性の増加により塗膜の

可操作性が向上し、塗装作業性も良好となることを見出した。

合成樹脂エマルションを配合しても最も懸念される点は接着性の低下である。通常のジンクリツチプライマー當該鋼板を脱脂すると、プローホール（内向性気孔）やピット（外向性気孔）が発生しやすい。この原因はバインダー（例えばエポキシ樹脂など）が熱分解されて酸素ガスや水蒸気を発生するためであり、さらに多量の亜鉛末の存在は、鋼材への水素ガスの吸収を助長し腐食性が強化する。

本発明においては、この点から合成樹脂エマルションが、接着性との關係において、アルカリ硅酸塩に対してどの程度まで添加し得るかを、アルカリ硅酸塩水溶液に加える合成樹脂エマルションの割合を種々変えた風乾剤により、ジンクリツチプライマーを試作し検討した。

結果を表1に示す。

- 5 -

- 6 -

表1 アクリルエマルション配合量と密接性

No.	配合割合(固形分重量)		ブローホール発生数 (個/500ml E-P)	ピット発生数 (個/500ml E-P)
	アルカリ硅酸塩 水溶液	アクリル エマルション		
1	100	0	4	0
2	100	5	0	0
3	100	10	5	0
4	100	20	7	0
5	100	30	12	0
6	100	40	18	0
7	100	50	16	0
8	100	60	23	3
9	100	70	40	3
10	100	80	40	4
11	100	90	68	6
12	100	100	76	6

(注) アルカリ硅酸塩水溶液はリチウムポリシリケート4% (商品名、デュポン社製) を使用。
アクリルエマルションはプライマールMVA-1 (商品名、ローム アンド ハース社製) を使

- 7 -

ンクリフチプライマー塗装板では11日で過ぎないが、アクリルエマルション変性アルカリ硅酸塩のジンクリツチプライマーではいつれも長く、特にNo.7～No.1では120日を経過しても防食電位を失なわないことが明らかとなつた。

以上から本発明における合成樹脂エマルションの配合割合を、固形分比で「アルカリ硅酸塩」に対して0.1～0.5と定めた。

すなわち、本発明のジンクリツチプライマーは
一般式、 $M_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ [1]

[ただし、Mは元素周期表族I A族に属する
アルカリ金属、mは正数、nは0または正数
を示す。]

で示されるアルカリ硅酸塩の水溶液と合成樹脂エマルションを、固形分比1:0.1～0.5の割合で配合した顔色剤に顔料を配合した水系無機質ジンクリツチプライマーである。

本発明で用いるアルカリ硅酸塩の水溶液は、上記[1]式で示される、たとえばナトリウムシリケート、カリウムシリケート、リチウムシリケートな

用。重鉛末含有量は0.5重量% (乾燥塗膜中)。
塗膜厚は20μ。

鋼材はS M-50, 100×500×12mm²を使用。
溶接棒はJ IS D 5016を使用。

溶接方法はグラビティー溶接法による水平開
肉溶接。

送錠比(ピード長/消耗した溶接棒長)は1.3。

表1の結果からわかるように、アルカリ硅酸塩水溶液に対してアクリルエマルションは固形分比で5%程度までは密接性が優れ、これ以上になると徐々に低下し特にピットを発生することが判明した。

これらの試料についてさらに防食性との関係をボテンシオスタット(電位測定)により防食電位を測定して検討した。その結果を図1に示す。

[注] 防食性試験は試験片を常温にて人工海水
に浸漬する。

図1の結果から明らかなく、防食性が遅延されている防食電位(-800mV)を、失うに至るまでの期間は、比較例として用いたエポキシダ

- 8 -

との水溶液である。

本発明で用いる合成樹脂エマルションは、アクリル、アクリルステレン、ステレン-ブタジエン、アルキド、エポキシ、エポキシスチール等の樹脂のエマルションである。

本発明で用いる顔料は、重鉛末の外、リン鉄(Fe_2P)、ルチルフラワー(氧化チタン系顔料)、酸化クロム、ジンククロマート、リン酸アルミニウム、酸化鉄、マイカ、タルク等である。

本発明は、アルカリ硅酸塩を基とする成分に、重鉛末以外の顔料を分散した合成樹脂エマルション成分を加えて調製した顔色剤に、重鉛末を加えて製造する。

以下本発明を実施例により具体的に説明する。
例中の部、%は重量部、重量%を示す。

A. シヨソップライマーとしての実施例および
比較例

実施例1～6

表2に示したベース配合の各成分イ、ロ、ハを、
同表に示す組成割合で配合して、実施例1～6の

- 19 -

本発明の水系解離性ジンクリフチプライマーを得た。

ここにおいて、成分ロは、水道水に重クロム酸カリウムを溶解した水溶液をアルカリ性酸塩水溶液に加え均一化することによって得られ。成分ハは、合成樹脂エマルションに顔料を分散し、さらに脱イオン水を加えることによって得られる。

これら各成分の配合手順は、まず成分ロに成分ハを混ぜながら加えて均一とし、ついで成分イを加えて均一とする。このようにして得られた顔料を粘度10秒(フォードカップ粘度/20℃)となるよう水で希釈した後、乾燥膜厚2.0μとなるようスプレー供給した。次いで7日間の室温放置を行つて乾燥した。放置乾燥後の遮蔽性能を表4に、塗装作業性を表5に示す。

比較例1～3

表3に示したベース配合の各成分イ、ロ、ハを用いて、実施例1～6に準じて比較例1～3のジンクリフチプライマーを得た。

このようにして得られた顔料を、比較例1.3に

おいては溶剤により、また比較例2においては水により希釈して、実施例1～6と同様粘度10秒(フォードカップ粘度/20℃)となるようし、実施例1～6と同様に乾燥し放置乾燥した。その遮蔽性能を表4に、塗装作業性を表5に示す。

-11-

-12-

表 2 図

成 分	品 名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
イ	重鉛赤	100	100	100	100	100	100
	リチウムシリケート(注1)	96.95	98.05		96.95	96.95	
	カリウムシリケート(注2)			98.95			96.95
	重クロム酸カリウム	0.85	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	水道水	8	8	1	1	1	1
	アクリルエマルジョン(注3)	50	50				
	アクリルエマルジョン(注4)					50	
	エポキシエマルジョン(注5)			50			
	アクリルーステレンエマルジョン(注6)				45		
	エポキシエヌチルエマルジョン(注7)					40	
ロ	酸化クロム	80		15			25
	リン酸(注8)		40	20			
	コイカ			10	10	25	
	ルチルフラー				40		
	ペんがら					30	
	タルク						15
	脱イオン水	10	30	5	5	15	10
	組成割合(成分イ/成分ロ/成分ハ)	50/35/15	50/35/15	50/45/5	50/45/5	50/30/10	40/35/5

注1 水溶液状、リチウムボリクリケート4.0(商品名、デニサン社製)

注2 水溶液状、オーカシール(商品名、東京応化社製)

注3 ブライマーリーM V - L(商品名、ローム アンド ハース社製)

注4 UCAR ラテックスエ PX-3400(商品名、ユニオン カーバイト社製)

注5 エビロート E 001(商品名、シェル社製)4.5%を含有する試作エマルジョン

注6 エビニール E 60(商品名、ヘキスト社製)

注7 CBB-5(商品名、ビー ウィ オー インダーナショナル社製)

注8 フェロックス H R - 2133(商品名、フッカー ケミカル社製)

表 2 図

成分	品 名	比較例1	比較例2	比較例3
A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S X Y Z 配 合	酢 酸 東	100	100	100
	エビロート1001	33		
	リデウムシリケート(注1)		26.08	
	エチルシリケート(注2)			37
	ナ シ レ ン	15		
	トルエン	27		
	メチルエチルケトン	20		
	イソブロモアルコール			26
	エチルセロソルブ			14
	シ リ カ	3		
	マ イ カ			3
	酸化クロム			4
	重クロム酸カリウム		0.05	
	1%塩酸溶液			4.5
	沈澱防止剤			3.5
	水 過 水		1	
	ポリアミド樹脂(注10)	63		
	トルエン	15		
	キ シ レ ン	11		
	メチルイソブロモケトン	10		
	ローブタノール	11		
組成割合(成分イ/成分ロ/成分ヘ)		60/14/16	73/15/12	84/11/6

注1 は表2の値と同じ

注2 エチルシリケート40(商品名、日本コールコート製)。

注10 トーマイド215(商品名、富士化成製)。

-14-

表 4

性 能		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
ソルトスプレー試験(600時間) (注11)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎
固 外 塵 霧 試 験 (1年) (注11)	工場地帯	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	海 岸	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
上塗生料の 塗り重ね性 (ローベル目試験) (注12)	塗 化 ポ テ ネ	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	偏 性 素	○	○	○	○	○	○	△	×	×
	エ ボ キ シ 素	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	チ ー ル エ ボ キ シ 素	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ポ リ ウ レ タ ン 素	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
相 比 能 (注13)	WBS 1級	WBS 1級	WBS 1級	WBS 1級	WBS 1級	WBS 1級	WBS 2級	WBS 2級	WBS 1級	
(注14)	ピクト発生個数	0	0	0	0	0	0	1	2	2
	プローブル(X線検査)	JIS 1級	JIS 2級	JIS 2級	JIS 2級					
鋼 箔 と の 付 着 性 (注15)	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	不 良	良 好	
可 持 性 (耐候性) (注16)	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	不 良	不 良	

注11 ソルトスプレー試験および屋外曝露試験評価基準、発泡樹脂0、1歩未満、1～5歩=◎、○、△とする。

注12 上塗生料の塗り重ね性 評価基準、ローベル目試験残存強度 100/100 93/100～99/100, 83/100～99/100, 53/100～69/100=◎, ○, △, ×とする。

注13 断面性試験、倒角 500×1000×16mm³, ガス圧 膨張 5kg/cm²/アセチレン 0.5kg/cm²で行なう。

注14 表1溶着性と同一条件で行う。

注15 ローベル目試験で剥離なし: 良好、剥離あり: 不良とする。

注16 ブルガン式衝撃試験(500g, 1/2, 50cm)で衝撃、ヒビ割れなし: 良好、 あり: 不良とする。

-15-

表 5

被検作業性	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
テールの有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
パターンの安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
ノズルの詰まり	無	無	無	無	無	無	有	無	無
塗面の状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好

表 4 の塗膜性能については、実施例は実施例 1 が塗化ゴム系、油性系の上塗剤特有の塗り重ね性がやや悪い外は、試験項目の統べてが良好であるに対し、比較例においては、有機系の従来タイプである比較例 1 はソルトスプレー試験、屋外曝露試験が悪く、塗化ゴム系、油性系の塗り重ね性も不良で、耐候性、密接性は最も不良であった。鋼板系の従来タイプである比較例 2 はソルトスプレー試験、屋外曝露試験は実施例と同等であるが、塗化ゴム系、油性系の塗り重ね性が最も不良で、溶断性、密接性も不良であり、可溶性が不良であるため鋼板との付着性も悪かつた。無機系である

-16-

-17-

表 4 (例)

成分	品 名	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ベース配合	イ 亜 鉛 末	100	100	100
	セチウムシリケート (注 1)	98.95		98.95
	カリウムシリケート (注 2)		98.95	
	重クロム酸カリウム	0.05	0.05	0.05
	水 通 水	1	1	1
	アクリルエマルション (注 3)	50		-
	エボキシエマルジョン (注 5)		40	
	アクリルステレン エマルジョン (注 4)			50
	テ ル ク	20	20	
	マ イ カ			20
塗化クロム				
リ ン 鋼				
脱イオン水				
組成割合 (成分 1 / 成分 2 / 成分 3)				
60 / 30 / 10				

注 1、注 2、注 3、注 4、注 5 は表 2 の場合と同じ。

-18-

-480-

比較例 2 もソルトスプレー試験、屋外曝露試験は実施例と同等であるが、塗り重ね性、基材性、密接性、可溶性が不良であつた。

表 5 の塗膜作業性についても、実施例はテールの有無、パターンの安定性、ノズルの詰まり、塗面の状態のいづれも良好であるが、比較例においては、比較例 1, 3 は良好な塗膜作業性を示すものの、比較例 2 はテールは無いがパターンの安定性が悪く、ノズルが詰まり、塗面の状態も不良であつた。

B. ブライマーとしての実施例および比較例実施例 7 ～ 9

表 6 に示したベース配合及び組成割合で、実施例 1 ～ 6 と同様に製造した塗料を、粘度 1.5 秒 (フォードカップ温度 40°C) となる加く水で希釈した後、乾燥膜厚 1.5 μ となるようにスプレー塗装し、経いて 7 日間の室温放置を行って乾燥した。

放置乾燥後の塗膜性能を表 7 に示す。

比較例 4

次のベース配合によってシンクリッヂブライマーを得た。

成分イ 亜 鉛 末	30.0 %
成分ロ エチルシリケート (注 3 の注 2 と同じ)	40.0 %
トチコン酸溶液	5.0 %
マイカ	1.6 %
塗化クロム	4.0 %
比較防止剤	3.0 %
イソプロピルアルコール	2.2 %
エチルセロソルブ	1.0 %

均一に分散混ぜた成分ロ 6.0 部に成分イ 1.1 部を加えて混ぜし製造した塗料を、粘度 1.5 秒 (フォードカップ温度 40°C) となる加く溶媒で希釈した後、乾燥膜厚 1.5 μ となるようにスプレー塗装し、経いて 7 日間の室温放置を行って乾燥した。放置乾燥後の塗膜性能を表 7 に示す。

比較例 5

比較例 4 で製造した塗料を、比較例 4 と同様に希釈してスプレー塗装し乾燥した。乾燥後の塗膜

-19-

性能を表すを示す。

比較例 6

比較例 2 で製造した塗料を、各試験に水を用いる以外は比較例 4 と同様に、番号レスプレー塗装し乾燥した。乾燥後の塗膜性能を表 7 に示す。

表 7

性 能	実 驗 例			比 較 例		
	1	6	9	4	6	6
ソルトスプレー試験 (注11) (1300時間)	○	○	○	○	○	○
屋外曝露試験 (2年) (注12)	○	○	○	○	○	○
海 烟	○	○	○	○	○	○
氯化物の耐性 (注13)	良好	良好	良好	良好	良好	不良
可 持 性	耐 腐 著 性 (注14)	良好	良好	良好	不良	良好
	耐 鹽 霧 性 (注15)	良好	良好	良好	不良	良好
耐熱性 (400°C) (注16)	良好	良好	良好	良好	不良	良好

注 11、注 13、注 16 は表 4 の場合と同じ。

注 12、折り曲げ試験 (6 mm) で異常なし：良好、異常あり：不良とする。

注 13、100°C 加熱炉中で異常なし：良好、異常あり：不良とする。

実施例はソルトスプレー試験、屋外曝露試験、鋼板との付着性、可持性、耐熱性のすべてが良好であるが、比較例においては、有機シリケートを使用する無機系の比較例 4 は可持性が不良であり、有機系の従来タイプである比較例 6 はソルトスプレー試験、屋外曝露試験がやゝ悪いほか耐熱性が不良であり、無機系の従来タイプである比較例 6 は鋼板との付着性、可持性が不良であつた。

以上から明らかのように、本発明の水溶無機質クリクリッタプライマーは汎用プライマーとして防食性、遮蔽性、密閉性、耐熱性に優れ、可持性があり付着性が良好で塗り重ね性も良く、作業性に優れたものである。

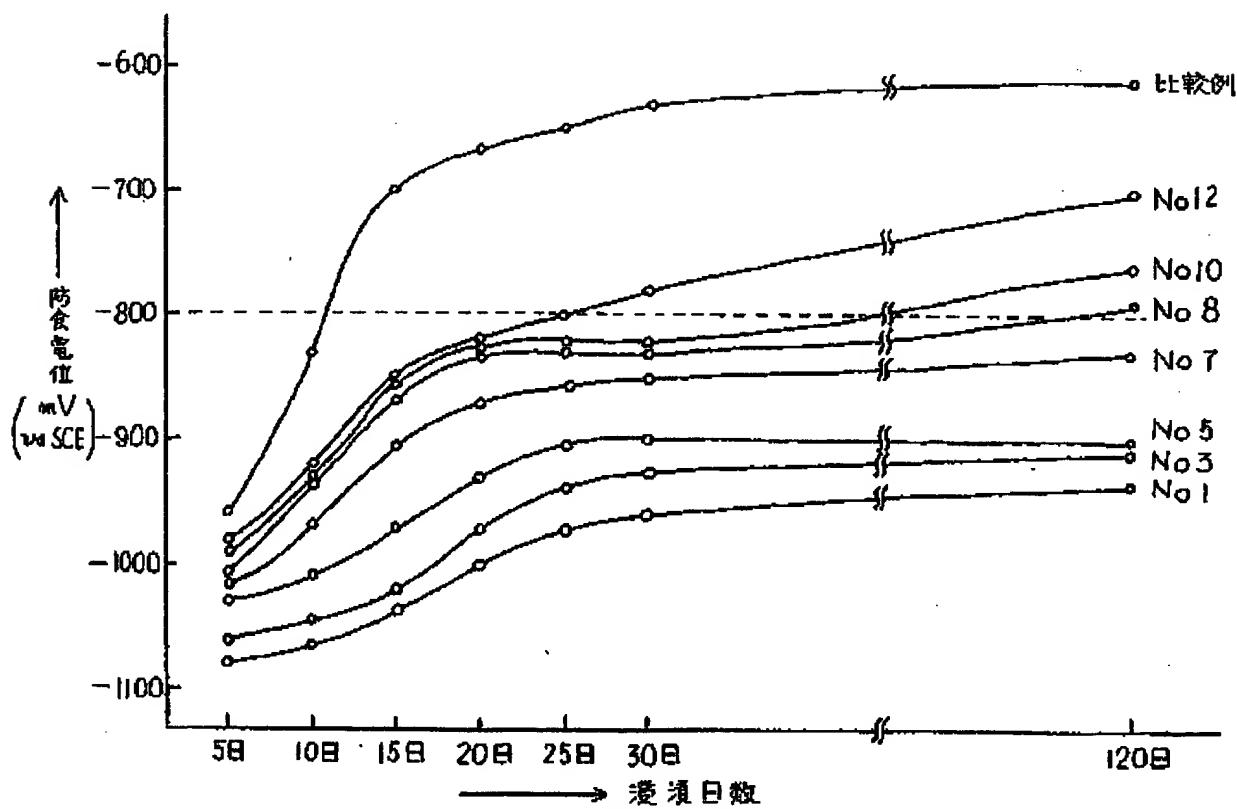
4. 図面の簡単な説明

図 1 は防食電位の経時変化を表わすグラフである。図中の番号は表 1 中の試験番号の試験板を示し、比較例はエポキシクリクリッタプライマー試験板を示す。

特許出願人 日本油脂株式会社
日本創研株式会社

-23-

図 1



手 約 様 正 動 (自発)

昭和55年8月5日

特許庁及答 川原能雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第13330号

2. 発明の名前

本系無膜質ジンクリップテプライマー

3. 稽正をする者

事件との關係 特許出願人

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(434) 日本油脂株式会社

代表者 小川 黑次

4. 稽正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 稽正の内容

(1) 明細書第14頁下から部1行の「注9 エチルシリケート40(商品名、日本コールコート製)。」を「注9 エチルシリケート40(商品名、日本コールコート社製)。」と稽正する。

(2) 明細書第13頁 第6 部1行の「実施例1、実施例2、実施例3」と「実施例7、実施例8、実施例9」と稽正する。

(3) 明細書第13頁部11行の「成分D 60部に成分E 31部」を「成分D 31部に成分E 69部」と稽正する。



- 1 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.